

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-120837

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 07-280679

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 27.10.1995

(72)Inventor : NARUSE YOSHIKI
FUJITA SHIGERU
KOMARU TOKUO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the initial capacity and cyclic characteristics of a secondary battery by using a certain quantity of specific sulfite and a requisite carbonate as a non-aqueous solvent to form a non-aqueous electrolyte.

SOLUTION: A secondary battery concerned with a non-aqueous electrolyte is composed of a negative electrode prepared through lithium doping/dedoping from a carbonic material having a plane spacing of 0.340nm or less, a positive electrode consisting of composite oxides containing lithium and one or more transfer metals, and a non-aqueous electrolyte. The solvent of this non-aqueous electrolyte is prepared as a mixture of ethylene carbonate and 0.05-10vol.% glycol sulfite of structure according to the given expression, and thereby a non-aqueous electrolyte secondary battery equipped with an enhanced initial capacity and cyclic characteristics is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-120837

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-280679

(22)出願日 平成7年(1995)10月27日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 成瀬 義明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 藤田 茂

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 小丸 篤雄

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内

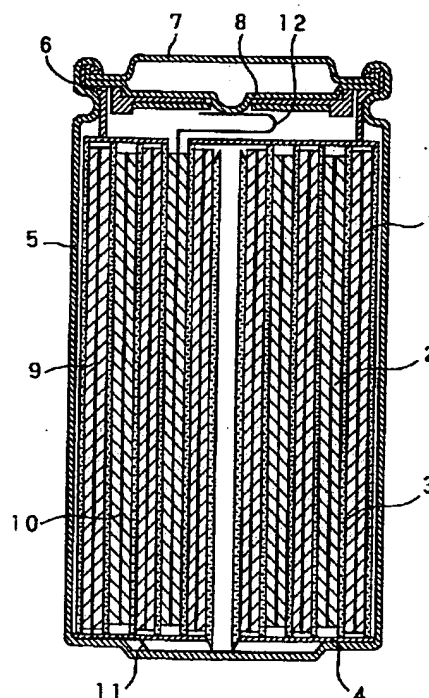
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、非水溶媒としてエチレンカーボネートとグリコールサルファイトとを併用する。このとき、グリコールサルファイトの割合は、0.05容量%~10容量%とする。負極としては、(002)面の面間隔が0.340nm以下の炭素材料(黒鉛)を用い、正極としては、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物を用いる。

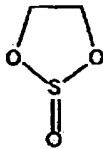


【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、

上記非水溶媒が、エチレンカーボネートと下記の化1で示されるグリコールサルファイトを含み、且つグリコールサルファイトの割合が0.05容量%～10容量%であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化1】



【請求項2】 負極を構成する炭素材料の(002)面の面間隔が0.340nm以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極が、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 非水溶媒が鎖状エステルを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 鎖状エステルがジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 エチレンカーボネートの割合が10容量%～50容量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、より詳しくは、特定の非水溶媒を使用することによりサイクル特性を向上させた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のカメラ一体型VTR、電話、ラップトップコンピューター等の電子機器の小型軽量化、ポータブル化に伴い、これら電子機器の供給電源となる二次電池に対しても軽量、かつ高容量であることがますます求められるようになってきている。

【0003】二次電池としては、従来より用いられている鉛二次電池やニッケル・カドミウム二次電池、最近提案された非水電解液二次電池(リチウムイオン二次電池)が挙げられるが、なかでも非水電解液二次電池は、軽量で高エネルギー密度が得られる、高電圧が発生できる、安全性が高い、無公害である等の利点を有し、さらなる特性の改善を図るべく、活発に研究開発が進められ

ている。

【0004】上記非水電解液二次電池は、基本的には、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極と、正極、及び非水溶媒に電解質としてリチウム塩が溶解されてなる非水電解液とを備えて構成される。

【0005】このうち、正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0006】また、負極活物質としては、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が挙げられる。炭素材料は、電池のサイクル特性を改善させられる負極材料として期待されており、なかでも特に黒鉛材料は、単位体積当たりのエネルギー密度を向上させられる材料として期待されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、以上のような非水電解液二次電池では、正極、負極の特性も勿論重要であるが、良好な特性を得るためには、リチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。

【0008】この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解能力の高い高誘電率溶媒と、電解質イオンの移送能力の高い低粘度溶媒が組み合わせて用いられる。例えば高誘電率溶媒となるプロピレンカーボネート(PC)と、低粘度溶媒となる1,2-ジメトキシメタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等を混合してなるPC系電解液は、高い導電率が得られ、電池のサイクル特性を向上できる点から、従来より汎用されている。

【0009】しかしながら、PC系電解液は、これまでに提案されている他の溶媒よりは優れているものの、近年要求されている特性を非水電解液に付与するという観点から見ると、十分満足のいくものとは言えない。

【0010】また、黒鉛材料を負極として使用した非水電解液二次電池の場合は、プロピレンカーボネートを多く含む電解液を用いると、溶媒として使用しているプロピレンカーボネートが分解してしまうため、特性が悪化するという問題がある。

【0011】この点に関しては、プロピレンカーボネートの代わりにエチレンカーボネート(EC)等の分解しにくい溶媒を用いることによって、電解液の分解が抑制され、非水電解液二次電池として使用可能となることが、我々のこれまでの検討でもわかっている。

【0012】しかしながら、エチレンカーボネートを電解液用の溶媒として使用した非水電解液二次電池は、詳細な原因は不明であるが、サイクル特性が悪くなるという問題がある。

【0013】本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供すること

10

20

30

40

50

を目的とする。

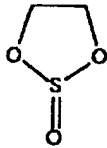
【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、電解液用非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とグリコールサルファイト（GS）を含み、特にGSを0.05～10容量%の割合で含む溶媒を使用することで、初期容量を向上し、サイクル特性をも向上させることができることを見だし、この発明を完成させるに至った。

【0015】本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、上記非水溶媒が、エチレンカーボネートと下記の化2で示されるグリコールサルファイトを含み、且つグリコールサルファイトの割合が0.05容量%～10容量%であることを特徴とするものである。

【0016】

【化2】



【0017】本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池に適用される。

【0018】本発明では、このような非水電解液二次電池においてよく使用されるエチレンカーボネート（以下、単にECという。）に、グリコールサルファイト（以下、単にGSという。）を混合して使用することとする。

【0019】ここで、GSについては、非水電解液二次電池の電解液溶媒に用いることが提案されている（特開平6-302336号）が、我々の検討では、この例にあるようにGSを多量に含む溶媒を用いると、逆に特性が悪化することがわかっている。

【0020】本発明者らの検討では、GSの混合比を適正な範囲（0.05～10容量%）とすることにより、混合しない場合と比較して初期容量を向上させられ、且つサイクル特性をも向上させられるようになることがわかった。

【0021】なお、非水溶媒としては、ECとGSを混合して使用していればよく、ECとGSのみで用いてもよいが、例えば低粘度溶媒である1,2-ジメトキシメタン（DME）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネー

ト（DEC）、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル等の鎖状エステルと混合して用いることができる。なかでも、DMC、MEC、DEC等の鎖状炭酸エステルとの混合がより好ましい。

【0022】また、上記の非水溶媒に溶解させる電解質は、特に限定されず、従来の非水電解液二次電池で用いられているものがいずれも使用できる。例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN（CF₃SO₂）₂等が使用でき、このうち特にLiPF₆、LiBF₄を使用することが好ましい。

【0023】一方、上記非水電解液と組み合わせて用いられる正極、負極としては、やはり通常この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。

【0024】まず、正極活物質としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高めるという点から、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物を主体とする活物質を使用することが好ましい。例えば、Li_xMO₂（式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常0.05≤x≤1.10である）で表されるものが適している。この場合、特に遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mnの少なくとも1種であることが好ましい。ここで、遷移金属MがMnである場合、Li_xMnO₂、Li_xMn₂O₄のいずれも使用することができる。

【0025】次に、負極活物質としては、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を使用することとする。このうち特に、（002）面の面間隔が0.340nm以下である炭素材料がより好ましい。さらに好ましくは、C軸方向の結晶子厚みが16.0nm以上、ラマンスペクトルにおけるG値が2.5以上、真密度が2.1g/m³以上の結晶構造パラメーターを有する黒鉛材料である。

【0026】なお、ここでC値とは、ラマンスペクトルにおいて、炭素材料の黒鉛構造に由来するシグナル強度と非晶質構造に由来するシグナル強度との比を表すものであり、ミクロな結晶構造欠陥の指標となるものである。

【0027】なお、このような活物質から電極を形成するに際しては、公知の導電材や結着材等を添加することができる。

【0028】以上のような正極活物質、負極活物質は、電池形状に応じた各種形態で正極、負極となされる。

【0029】例えば、コイン型の電池の場合では、上記正極活物質を導電材、結着材と混練し、この混練物を円盤状に圧縮成型したものが正極として用いられ、上記負極活物質を結着材と混練し、この混練物をやはり円盤状に圧縮成型したものが負極として用いられる。ここで、活物質と混練する結着材、導電材としては、従来公知のものがいずれも使用可能である。

【0030】なお、電池の形状は、コイン型に限らず、

円筒型、角型、ボタン型等の種々の形状を採用することができ、大型、小型を問わない。この場合、正極、負極の態様をそれぞれの形状、大きさ等に応じて変更すればよい。

【0031】いずれにしても、本発明の非水電解液二次電池においては、非水電解液溶媒としてエチレンカーボネートとグリコールサルファイトを含む溶媒を用い、またグリコールサルファイトの量を適正な範囲に抑えているので、非水電解液二次電池の初期容量やサイクル特性が改善される。

【0032】

【実施例】以下、本発明を適用した実施例について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0033】作製した電池の構造

後述の各実施例、比較例において作製した電池の構造を図1に示す。

【0034】この電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレーター3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0035】上記電池缶5には、電池蓋7が封ロガスケット6を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード11及び正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【0036】負極1は以下のように作製した。

【0037】負極活物質である黒鉛粉末（ロンザ社製、商品名KS-75）を90重量部、結着材となるポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合して負極合剤を作製し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状としたものを負極集電体9である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極1とした。

【0038】上記黒鉛粉末（商品名KS-75）は、(002)面間隔が0.3358nm、C軸結晶子厚みが25.4nm、ラマンスペクトルにおけるG値が8.

82、真密度が2.23g/m³なる結晶構造パラメーターを有し、平均粒径が28.4μmである。

【0039】一方、正極2は以下のように作製した。

【0040】正極活物質には、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5mol:1.0molの比で混合し、空气中で900℃、5時間焼成して得たLiCoO₂を用い、これを91重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合で混合して正極合剤を作製し、さらにN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたものを正極集電体10である厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極2とした。

【0041】この帯状の正極2、負極1及び厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター3を順次積層し、これを渦巻き型に多数回巻回することにより巻回体を作製した。

【0042】次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁体4を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード12の一端を正極2に取り付け、他端を電池電圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0043】そして、この電池缶5の中に電解液を注入し、アスファルトを塗布した絶縁封ロガスケット6を介して、電池缶5をかしめる事で電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0044】実施例1～7、比較例1～3

下記の表1に示すような割合でEC、GS、DMCを混合した混合溶媒に電解質としてLiPF₆を1mol/lの濃度で溶解させて電解液を調製し、これを上述のようにして作製した円筒型非水電解液二次電池に注入した。

【0045】

【表1】

	混合比率 (%)		
	EC	GS	DMC
実施例 1	29.95	0.05	70
実施例 2	29.9	0.1	70
実施例 3	29.5	0.5	70
実施例 4	29	1	70
実施例 5	27	3	70
実施例 6	25	5	70
実施例 7	20	10	70
比較例 1	30	0	70
比較例 2	15	15	70
比較例 3	10	20	70

【0046】電池特性の評価

実施例1～7及び比較例1～3の非水電解液二次電池について、次のようにサイクル特性を評価した。

【0047】まず、23℃で上限電圧を4.2Vに設定して1Aで3時間定電流定電圧充電し、続いて0.7A 20の定電流で終止電圧2.75Vまで放電を行って1サイクルとして、このような充放電を100サイクル繰り返*

*し、

$100 \text{ サイクル目の容量} / 2 \text{ サイクル目の容量} \times 100$
=容量維持率 (%)

としてサイクル特性を調べ、初期容量と容量維持率の結果を表2に示した。

【0048】

【表2】

	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例 1	1545	90.1
実施例 2	1587	91.6
実施例 3	1610	94.5
実施例 4	1624	95.2
実施例 5	1638	95.7
実施例 6	1620	95.1
実施例 7	1574	92.0
比較例 1	1480	85.3
比較例 2	1445	84.3
比較例 3	1384	78.8

【0049】この結果から、GSを混合していない比較例1と比較して、実施例1～7の非水電解液二次電池は、100サイクル目の容量維持率が高く、優れたサイクル特性を示すことがわかった。

【0050】また、GSを10容量%より多い割合で混合した比較例2、3の非水電解液二次電池では、初期容量が低下し、サイクル特性も悪くなることがわかった。

【0051】これらの結果より、GSを混合すると初期容量とサイクル特性を向上させることができるが、混合割合があまり多くなりすぎるとかえって特性が悪くなり、適正な範囲で混合することが重要であるとの結論を得るに至った。

【0052】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池は、電解液の非水溶媒としてエチレンカーボネートとグリコールサルファイトを含み、特にグリコールサルファイトを0.05～10容量%の割合で含むので、初期容量を確保しつつサイクル特性を大幅に改善することができる。

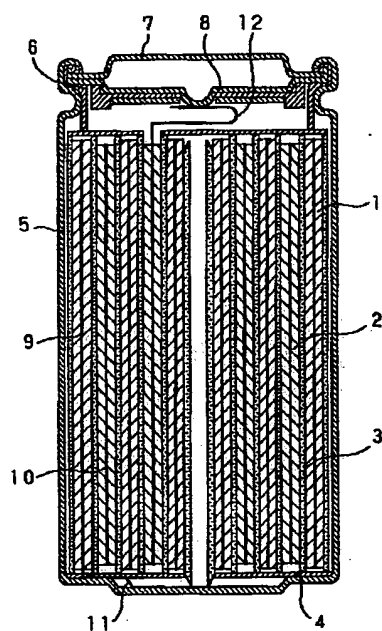
【図面の簡単な説明】

【図1】作製した非水電解液二次電池の構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ

【図1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成14年11月8日(2002.11.8)

【公開番号】特開平9-120837

【公開日】平成9年5月6日(1997.5.6)

【年通号数】公開特許公報9-1209

【出願番号】特願平7-280679

【国際特許分類第7版】

H01M 10/40

【FI】

H01M 10/40 A

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月15日(2002.8.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】なお、ここでG値とは、ラマンスペクトルにおいて、炭素材料の黒鉛構造に由来するシグナル強度と非晶質構造に由来するシグナル強度との比を表すものであり、ミクロな結晶構造欠陥の指標となるものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)